

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08113704  
PUBLICATION DATE : 07-05-96

APPLICATION DATE : 17-10-94  
APPLICATION NUMBER : 06275559

APPLICANT : ASAHI DENKA KOGYO KK;

INVENTOR : MATSUOKA TSUTOMU;

INT.CL. : C08L 75/04 C08L 75/04 C08L 75/04 C08G 18/08 C08G 18/10 C09D175/04  
C09D175/04 C09D175/04

TITLE : PRODUCTION OF AQUEOUS POLYURETHANE COMPOSITION HAVING  
DISCOLORATION RESISTANCE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a water-based urethane composition forming a film having improved transparency and excellent discoloration resistance to heat, light, etc.

CONSTITUTION: (a) A water dispersion of an anionic group-containing isocyanate-terminated prepolymer is mixed with (b) a water dispersion of a thioether-based antioxidant, (c) a water dispersion of benzotriazole-based ultraviolet absorber, (d) a water dispersion of a bisphenol A type epoxy resin and (e) a water dispersion of a melamine-based cross-linking agent to produce a water-based urethane composition having excellent discoloration resistance. The weight of each solid content is 0.01-1 pt.wt. of the component (b), 0.01-5 pts.wt. of the component C, 1-50 pts.wt. of the component (d) and 0.01-20 pts.wt. of the component (e) based on 100 pts.wt. of the component (a). The concentrations of the components (a) to (e) are adjusted so as to make the total solid content after the blending these components 10-70wt.%.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 922 720 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
16.06.1999 Patentblatt 1999/24(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 18/70, C08G 18/80,  
C08G 18/62, C09J 175/04

(21) Anmeldenummer: 97810969.2

(22) Anmeldetag: 11.12.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Abend, Thomas P.  
CH-9010 St. Gallen (CH)(72) Erfinder: Abend, Thomas P.  
CH-9010 St. Gallen (CH)(74) Vertreter: Hepp, Dieter et al  
Hepp, Wenger & Ryffel AG,  
Friedtalweg 5  
9500 WIL (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung und Verwendung von lagerstabilen latentreaktiven Schichten oder Pulvern aus oberflächendesaktivierte festen Polyisocyanaten und Dispersionspolymeren mit funktionellen Gruppen**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, latent-reaktiven Schichten und Pulvern aus oberflächendesaktivierte festen Polyisocyanaten und wässrigen Dispersionen oder Lösungen von isocyanatreaktiven Polymeren, welche als Klebstoffe und Beschichtungen verwendet werden können.

Diese wässrigen Dispersionen, Suspensionen oder Lösungen können auf ein Substrat in geeigneter Form appliziert werden, dann das Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur der Isocyanate entfernt werden, wobei dies oberhalb der Erweichungstemperatur der Polymeren erfolgen kann. Es entstehen bei Raumtemperatur im wesentlichen wasserfreie, trockene Schichten, die bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur der Polyisocyanate mit den Polymeren lagerstabil sind und reaktionsfähig bleiben.

Durch Einwirkung von Temperaturen oberhalb der Reaktionstemperatur der festen oberflächendesaktivierte Polyisocyanate entstehen durch Reaktionen mit den funktionellen Gruppen des Polymers vernetzte Schichten mit hoher Wärmestandfestigkeit und erhöhte chemische Beständigkeit.

Die latent-reaktiven Produkte in Schicht- oder Pulverform dienen zur Erzeugung von Klebeverbindungen und Beschichtungen.

EP 0 922 720 A1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung und die Verwendung lagerstabiler, latentreaktiver Schichten und Pulvern aus im wesentlichen wässrigen Dispersionen, Suspensionen oder Lösungen, die oberflächendesaktivierte Polyisocyanate und isocyanatreaktive Polymere enthalten.

[0002] JP 09 188,735 beschreibt ein bei Raumtemperatur lagerstabiles Gemisch aus dispergierten funktionellen Polymeren mit einem Polyisocyanat. Eine Vordispersion bestehend aus Polyisocyanat, polymerem Stabilisator und einer hydrophoben Flüssigkeit (als Dispersionsmittel) wird in einer weiteren wässrigeren Lösung oder Dispersion eines isocyanatreaktiven Polymeren unter Zuhilfenahme eines o/w Emulgators und Schutzkolloids emulgiert. Nach der Applikation und dem Verdunsten des Wassers reagiert das Polyisocyanat spontan unter Vernetzung mit den funktionellen Gruppen des Polymeren.

[0003] In DE 31 12 054, DE 32 28 723 und DE 32 28 724 werden pulverförmige, feinteilige feste Polyisocyanate mit Teilchendurchmessern bis 150 µm oberflächlich desaktiviert. Durch die Oberflächenbeschichtung behalten die Polyisocyanate ihren Isocyanatgehalt und ihre Reaktivität und bilden ein stabiles Einkomponentensystem auch in Wasser oder wässrigeren Lösungsmitteln.

[0004] Im DE 32 28 724 und DE 32 30 757 werden oberflächendesaktivierte pulverförmige Diisocyanate mit Polyolen und wässrigeren Dispersionspolymeren, die funktionelle Gruppen enthalten zu einer lagerstabilen reaktiven Paste kombiniert. Durch Aufheizen dieser wasserhaltigen Paste auf 140°C, d.h. über die Reaktionstemperatur des Polyisocyanates vernetzen diese beiden Komponenten und es wird ein leicht angeschäumter elastischer Belag erhalten.

[0005] Ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen feinteiliger oberflächendesaktivierter Isocyanate wird in DE 35 17 333 beschrieben. Die resultierenden stabilen Dispersionen eignen sich als Vernetzungsmittel.

[0006] Eine Verwendung der wässrigeren Dispersionen von oberflächendesaktivierten festen, feinteiligen Polyisocyanaten als Vernetzer in Textilpigmentdruckpasten und Färbeflotten wird in DE 35 29 530 dargelegt. Im Anschluss an den Applikationsvorgang werden die Textilpigmentdruckpasten und Färbeflotten mit Heissluft oder Dampf auf dem Gewebe fixiert.

[0007] Nachteil dieser in diesen Dokumenten beschriebenen Systeme ist jedoch, dass die Arbeitsschritte Applikation und Aushärten bzw. Vernetzen nicht getrennt werden können, was sowohl aus ökonomischen wie logistischen Gründen bei einer Vielzahl von Anwendungen wünschenswert erscheint.

[0008] So wurde ein Substrat, das eine lagerstabile latent-reaktive Schicht oder Pulver trägt die Möglichkeit eröffnen, an dem Ort aufgetragen zu werden, an dem die entsprechenden Gerätschaften vorhanden sind, eine vorbestimmbare Zeitspanne gelagert zu werden und anschliessend zu dem Ort transportiert zu werden, an dem die Verarbeitung zu weiteren Zwischenprodukten oder zum Endprodukt erfolgt.

[0009] Lagerstabile, latent-reaktive Massen oder Schichten werden in WO 93/25599 beschrieben. Diese bestehen aus isocyanatfunktionellen Polymeren, die einen Schmelzpunkt über 40°C aufweisen und oberflächendesaktivierte Polyisocyanate. Zur Herstellung des Gemisches werden die Komponenten auf Temperaturen aufgeschmolzen, die wesentlich über dem Erweichungspunkt des Polymeren liegen. Der apparative Aufwand für die Herstellung und die Applikation dieser Massen sind neben den Energiekosten erheblich. Zudem können in diesem Systemen aus Stabilitäts- und Verarbeitungsgründen nur oberflächendesaktivierte Polyisocyanate verwendet werden, die eine Vernetzungs temperatur von über 80 °C aufweisen. Weiterhin ist eine gezielte und kontrollierte inhomogene Vermischung der Komponenten Gegenstand der Anmeldung. Diese erfordert jedoch aufwendige Arbeitsschritte.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es lagerstabile, latent-reaktive, weitgehend trockene Schichten oder Pulver herzustellen, bei dem auch desaktivierte Polyisocyanate mit Reaktionstemperaturen unter 80°C einsetzbar sind, die sich unter Umweltschutzgesichtspunkten vorteilhaft verhalten und zusätzlich kostengünstig produziert werden können.

[0011] Erfindungsgemäss wird dies durch durch die Kennzeichen der unabhängigen Ansprüche gelöst.

[0012] Lagerstabile, latent-reaktive Schichten oder Pulver können demnach hergestellt werden durch die Verwendung einer im wesentlichen wässrigen Dispersion, die wenigstens ein oberflächendesaktivierte Polyisocyanat und wenigstens ein dispergiertes oder gelöstes mit Isocyanat reaktives Polymer enthält.

[0013] Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, latent-reaktiver Schichten oder Pulvern Gegenstand der Erfindung, bei dem

- a.) eine im wesentlichen wässrige Dispersion oder Lösung aus wenigstens einem gegenüber Isocyanaten reaktiven Polymer und
- b.) wenigstens ein im wesentlichen in Wasser suspendiertes oberflächendesaktivierte, festes, feinteiliges Polyisocyanat gemischt werden,
- c.) diese Mischung wahlweise auf ein Substrat in einer vorbestimmbaren Schichtstärke aufgetragen wird und

d.) das Wasser des Gemisches unterhalb der Reaktionstemperatur des Isocyanates entfernt wird,

so dass die dadurch erhaltenen im wesentlichen trockenen und wasserfreien Schichten oder Massen bei Reaktions-temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur von Polyisocyanat und Polymer lagerstabil und latent-reakтив sind.

5 [0014] Überaschenderweise wurde gefunden, dass das Entfernen des Wassers und Trocknen des Gemisches im Temperaturbereich wahlweise bei

i) Raumtemperatur bis Erweichungstemperatur des funktionellen Polymeren oder

10 ii) oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymern

erfolgen kann, solange die Reaktionstemperatur des oberflächendesaktivierten Polyisocyanates in keinem der beiden Fälle überschritten wird. Unabhängig davon, ob das Trocknen nach i) oder ii) erfolgt, sind die oberflächendesaktivierten festen, feinteiligen Polyisocyanate nach der Trocknung unverändert und unreaktiv in dem weitgehend wasserfreien 15 Polymer bzw. in der im wesentlichen wasserfreien Schicht oder Pulver verteilt und eingebettet. Die Dispersion, Suspension oder Lösung von Polymer und suspendiertem desaktivierten Isocyanat geht in eine kontinuierliche Phase von unvernetztem Polymer über, in dem die unreaktierten oberflächendesaktivierten, feinteiligen Isocyanate suspendiert sind.

20 [0015] Im Falle i) resultiert ein wasserfreier, trockener, latent-reaktiver Film oder ein latent-reaktives Pulver, welche bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur lagerfähig ist. Die Reaktionsfähigkeit der oberflächendesaktivierten Isocyanate mit den funktionellen Gruppen des Polymern wird erhalten.

25 [0016] Im Falle ii) resultiert nach dem Verdampfen des Wassers ein geschmolzenes System. Als Beispiel dient das Verkleben eines Laminates aus Folien. Auch in dieser Phase sind die oberflächendesaktivierten Isocyanate unverändert und behalten ihre Reaktivität. Die Verklebung basiert zunächst auf den thermoplastischen Eigenschaften des Polymers.

30 [0017] In beiden Fällen vernetzt das System und es wird unschmelzbar und unlöslich erst bei Überschreiten der Reaktionstemperatur des oberflächendesaktivierten Isocyanats. Dies erfolgt nach einer vorbestimmbaren Zeitspanne.

[0018] In gewissen Fällen genügt ein kurzfristiges Überschreiten der Reaktionstemperatur, um die Vernetzungreaktion auszulösen. Die Reaktions- oder Aufdicktemperaturen der desaktivierten Polyisocyanate sollten dabei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 180°C aufweisen, bevorzugt im Bereich zwischen 40°C und 150°C liegen.

35 [0019] Aufdickung- oder Reaktionstemperatur bezeichnet die Temperatur, bei der sich die oberflächendesaktivierende Schicht des Isocyanats im Polymer löst oder auf andere Weise zerstört wird. Das Polyisocyanat wird freigesetzt und im Polymer gelöst. Die Endaushärtung erfolgt durch Diffusion und Reaktion des Polyisocyanates mit den funktionellen Gruppen des Polymeren unter Viskositätsanstieg und Vernetzung. Die Aufdickungs- und Reaktionstemperatur liegt je nach Art des oberflächendesaktivierten Polyisocyanates ober- oder unterhalb der Erweichungstemperatur des Polymeren.

40 [0020] Die Stabilität des unreaktierten Systems, die Reaktionstemperatur und der Reaktionsverlauf werden bestimmt durch die Art des Polyisocyanats, durch Art und Menge des Oberflächenstabilisators, durch den Löslichkeitsparameter des funktionellen Polymers sowie durch Katalysatoren, Weichmacher und andere Hilfsmittel. Diese werden weitgehend in den eingangs erwähnten Schutzrechte beschrieben.

45 [0021] Weiterhin sind der Applikation nachfolgende Bearbeitungsschritte des die Schicht oder das Pulver tragenden Substrates Gegenstand der Erfindung. Diese umfassen Schritte, wie sie z.B. bei der Bearbeitung des Substrates in seine endgültige Form durch Stanzen, Zuschneiden, Biegen, Falzen, Laminieren, etc. notwendig sind. Dabei wurde weiterhin unerwarteterweise festgestellt, dass der erfindungsgemäße Film oder Pulver in ihrem plastischen Zustand verarbeiten werden kann. Selbst nach Tagen oder Monaten kann die Schicht oder das Pulver auf Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymers erhitzt werden, ohne dass Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen des Polymeren und den oberflächendesaktivierten Isocyanaten eintritt. Die Verarbeitung im plastischen Zustand kann dabei sogar unter mehrmaligem Erwärmen und Kühlen erfolgen.

50 [0022] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Filme oder Pulver lagerstabile, latent-reaktive Klebstoffsysteme.

55 [0023] Als Polyisocyanate für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle Di- oder Polyisocyanate oder deren Gemische geeignet, sofern sie einen Schmelzpunkt oberhalb 40 °C aufweisen und sich durch bekannte Methoden in Pulverform mit Teilchengrößen unter 200 µm überführen lassen. Es können aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Polyisocyanate sein. Als Beispiele seien genannt: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI), dimeres 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat (TDI-U), 3,3'-Diisocyanato-4,4'-dimethyl-N,N'-diphenylharnstoff (TDIh), Additionsprodukt von 2 Mol 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat mit 1 Mol 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexan-di-methanol, oder Ethanolamin, das Isocyanurat des IPDI (IPDI-T).

[0024] Die genannten Additionsprodukte zeigen nicht nur als wässrige Dispersionen die erfundungsgemäßen Vorteile. Additionsprodukte aus 1-Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat und 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol besitzen auch in festen und flüssigen Lösungsmittelhaltigen oder Lösungsmittelfreien Systemen sehr vorteilhafte Eigenschaften. Diese zeigen sich vor allem hinsichtlich ihrer niedrigen Aushärtungs- bzw. Vernetzungstemperatur, die im Temperaturbereich unter 90°C liegt. Damit ist die Verwendung dieser Mischung ob nun weitgehend auf Wasser- oder Polyolbasis sehr vorteilhaft für Beschichtungen und Verklebungen temperaturempfindlicher Substrate.

[0025] Die Oberflächenstabilisierungsreaktion kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden:

- Durch Dispersion des pulverförmigen Isocyanats in einer Lösung des Desaktivierungsmittels.
- Durch Eintragen einer Schmelze eines niederschmelzenden Polyisocyanats in eine Lösung des Desaktivierungsmittels in einem nichtlösenden flüssigen Dispersionsmittel.
- Durch Zugabe des Desaktivierungsmittels oder einer Lösung desselben, zur Dispersion der festen feinteiligen Isocyanate.

[0026] Die Konzentration des Desaktivierungsmittels soll 0.1 bis 25, bevorzugt 0.5 bis 8 Äquivalentprozent betragen, bezogen auf die total vorhandenen Isocyanatgruppen.

[0027] Oft muss für den erfundungsgemäßen Einsatz die Teilchengröße der pulverförmigen Polyisocyanate, durch eine der Synthese nachgeschaltete Feindispersierung oder Nassmahlung auf eine Teilchengröße im Bereich von 0.5 bis 20 µ gebracht werden. Hierfür eignen sich Dissolver, Dispergiergeräte von Rotor-Stator Typ, Rührwerkskugelmühlen, Perl- und Sandmühlen, Kugelmühlen und Reibspaltmühlen, bei Temperaturen unter 40 °C. Je nach Polyisocyanat und Verwendung erfolgt die Vermahlung am desaktivierte Polyisocyanat, in Gegenwart des Desaktivierungsmittels, im nichtreaktiven Dispergiermittel oder Wasser mit nachfolgender Desaktivierung. Das gemahlene und oberflächenstabilisierte Polyisocyanat lässt sich auch aus den Mahl-Dispersionen abtrennen und trocknen.

[0028] Um die Oberflächendesaktivierung und die Vernetzungsreaktion zu steuern, können auch Katalysatoren zugegeben werden. Bevorzugt sind solche Katalysatoren, welche in wässriger Lösung oder Dispersion hydrolysenstabil sind und später dann auch die wärmeaktivierte Reaktion beschleunigen. Beispiele für Urethankatalysatoren sind organische Zinn-, Eisen-, Blei-, Kobalt-, Wismuth-, Antimon-, Zink-Verbindungen oder ihre Mischungen. Alkylmercaptidverbindungen des Dibutylzirns werden auf Grund der höheren Hydrolysenstabilität bevorzugt.

[0029] Als erfundungsgemäße Reaktionspartner der Polyisocyanate kommen wasserlösliche oder wasserdispergierbare Emulsions- oder Dispersionspolymere in Frage, welche isocyanatreaktive funktionelle Gruppen tragen. Diese werden dem Stand der Technik entsprechend durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Lösung, Emulsion oder Suspension hergestellt. Die filmbildenden Polymerisate enthalten 0.2 bis 15%, bevorzugt 1 bis 8% einpolymerisierte Monomere mit isocyanatreaktiven Gruppen, wie Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Carbonamid-gruppen.

[0030] Beispiele von solchen funktionellen Monomeren sind: Allylalkohol, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-acrylat und -methacrylat, Butandiol-monoacrylat, ethoxylierte- oder propoxylierte Acrylate oder Methacrylate, N-Methylol-acrylamid, tert. Butylamino-ethyl-methacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäure-monoester. Auch Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether können copolymerisiert werden. Diese enthalten eine Epoxygruppe, die in einem weiteren Schritt mit Aminen oder Aminalkoholen zum sekundären Amin derivatisiert wird, beispielsweise mit Ethylamin, Ethylhexylamin, Isononylamin, Anilin, Toluidin, Xylidin, Benzylamin, Ethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 5-Amino-1-pentanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol. Diese Umsetzung erhöht die Reaktivität der funktionellen Gruppen des Polymeren gegenüber den Isocyanatgruppen, zu Lasten der Nebenreaktion mit Wasser.

[0031] Geeignet sind auch wasserlösliche hydroxyfunktionelle Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, sowie wasserdispergierbare hydroxyfunktionelle Polyester, hydroxyfunktionelle Sulfopolyester, und Polyurethandispersionen, Dispersionen von Polyamidoaminen, welche Carboxyl-, Hydroxylprimäre oder sekundäre Aminogruppen tragen.

[0032] Ebenso können wässrige kolloidale Dispersionen oder kolloidale Lösungen mit Teilchengrößen zwischen 1 - 100 nm in Kolloidmühlen hergestellt werden, ausgehend von thermoplastischen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen. Beispiel sind höhermolekulare feste Epoxyharze, Poly-ethylen-vinylalkohol und Poly-ethylen-co-acrylsäure.

[0033] Das Verhältnis zwischen den Isocyanatgruppen in den oberflächenstabilisierten feinteiligen Polyisocyanaten und der Summe der Hydroxyl- und Aminogruppen der Polymeren im weitgehend wasserfreiem und festem Zustand soll im Bereich 0.1 bis 1.5 betragen.

[0034] In die resultierende hochviskose Paste oder niederviskose Mischung können weitere inerte oder funktionelle

Zusätze eingemischt oder dispergiert werden. Zu den funktionellen Zusätzen gehören hydroxy- oder aminofunktionelle pulvelförmige oder flüssige nieder- bis hochmolekulare Verbindungen, welche mit den festen Polyisocyanaten oberhalb der Reaktionstemperatur reagieren können. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind entsprechend anzupassen. Als niedermolekulare Verbindungen werden Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 40 und 500 g/mol verstanden, unter hochmolekularen Verbindungen solche, deren Molekulargewichte zwischen 500 und 10000 g/mol liegen. Als Beispiele können angeführt werden: Niedermolekulare bis hochmolekulare flüssige Polyole oder/und Polyamine, feste polyfunktionelle Polyole oder/und aromatische Polyamine. Beispiele sind Triethanolamin, Butandiol, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Bisphenol A, endständig ethoxylierte Polypropylenglykole, 3,5-Diethyl-toluulen-2,4- und 2-6-diamin, Poly-

10 tetramethylenoxid-di-(p-aminobenzoat), Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Hydrochinon-bis-hydroxyethylether, Pentaerythrith, 4,4'-Diamino-benzanilid, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylanilin).

[0034] Zu den inerten Zusätzen gehören beispielsweise Netzmittel, organische oder anorganische Verdickungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Kunststoffpulver, Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren, Alterungsstabilisatoren, Korrosionsschutzmittel, Flammenschutzmittel, Treibmittel, Haßharze, organofunktionelle Silane, kurzgeschnittene Fasern und gegebenenfalls geringe Mengen von inerten Lösungsmitteln.

15 [0035] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung liegen in der Trennung von Applikation der wässrigen Dispersion von der Vernetzungsreaktion d.h. der endgültigen Aushärtung. Damit können z.B. an einem Ort Klebstofffilme auf Holz, Glas oder anderweitige Substrate oder Unterlage aufgetragen werden, diese vorgefertigten Fabrikate gelagert und/oder verschickt werden und an einem anderen Ort zum Endprodukt ausgelärtet werden.

20 [0036] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Verwendung der entsprechenden Produkte liegen in der Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium. Der Energieverbrauch zur Herstellung der Dispersionen ist gering. Der Anteil organischer Lösungsmittel minimal, was in einer aus Umweltschutzgesichtspunkten sehr vorteilhaften Verarbeitung resultiert.

25 [0037] Wenn von einer wässrigen Polymerdispersion ausgegangen wird, liegt ein weiterer Vorteil darin, dass auch oberflächendesaktivierte Polyisocyanate mit einem Schmelzpunkt im Bereich 40 bis 150 °C ohne Probleme eingearbeitet werden können. Die Vernetzungstemperaturen können im Bereich von 35 °C bis 90 °C liegen. Mit diesen niedrigen Vernetzungstemperaturen können auch temperaturempfindliche Substrate mit diesem Einkomponentensystem durch Wärmeeinwirkung verklebt werden.

30 [0038] Die aus der wässrigen Suspension, Dispersion oder Lösung erhaltene Schicht oder Pulver lässt sich monate lang lagern. Je nach den Lösungseigenschaften des festen Films für das Polyisocyanat ist die Lagerdauer bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen jedoch unterschiedlich. Die Lagerdauer des erfindungsgemäßen Systems im wasserfreien und unvernetzten Zustand ist wenigstens das 3-fache, üblicherweise mehr als das 10-fache der gleichen Mischung mit den gleichen Polyisocyanaten, welche nicht oberflächen-desaktiviert sind. Bei +2°C sind die erfindungsgemäßen Schichten oder Pulver mindestens sechs Monate lagerstabil, bei Raumtemperatur jedoch mindestens 1 Monat lagerstabil und erfindungsgemäß verarbeitungsfähig. Der Begriff latent-reaktiv bezeichnet den Zustand der im wesentlichen wasserfreien Schicht oder Pulvers in der das oberflächendesaktivierte Polyisocyanat und das mit Isocyanaten reaktive Polymer im wesentlich unvernetzten Zustand vorliegen.

35 [0039] Die Wärmezufuhr für die thermoplastische Verarbeitung sowie die Vernetzung kann vorzugsweise mit Konvektions- oder Strahlungswärme erfolgen. Die lagerstabile wässrige Suspension, Dispersion oder Lösung aus oberflächendesaktivierte feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit 40 isocyanatreaktiven Gruppen kann auf die Oberfläche des zu verklebenden oder zu beschichtenden Substrates appliziert werden, insbesondere durch Pinseln, Sprühen, Spritzen, Rakeln, Spachteln, Giessen, Tauchen, Extrudieren oder durch Walzauftrag oder im Druckverfahren aufgetragen werden.

40 [0040] Im Falle der Verklebung von Substraten kann man wahlweise wie folgt vorgehen:

45 1. Pressverklebung durch Fügen der Haftflächen bei Raumtemperatur und Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren, aber unter der Reaktionstemperatur, dann Abkühlen auf Raumtemperatur. Es entsteht ein Verbund, der latent reaktiv ist. Dieser Verbund kann weiterbearbeitet und geformt werden, auch im plastischen bzw. thermoplastischen Bereich des Polymers. Den endgültigen vernetzten Zustand erhält die Verklebung, wenn die Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur erhöht wird.

50 2. Pressverklebung durch Fügen der Haftflächen bei Raumtemperatur und Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren, Ausbilden eines homogenen Klebstofffilms, der die Gegenfläche benetzt und haftet, Erhöhen der Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur und endgültige Vernetzung.

55 3. Die beschichtete Haftfläche wird durch Erhöhen der Temperatur bis über die Erweichungstemperatur des Polymeren in den thermoplastischen Zustand gebracht, mit einem zweiten Substrat gefügt und unter Pressung die Temperatur bis über die Aufdickungs- oder Reaktionstemperatur erhöht. Gegebenenfalls können im thermoplasti-

schen Zustand des System weitere Verarbeitungsschritte durchgeföhrt werden.

[0041] In einer zweiten Ausführungsform des Verfahrens wird die lagerstabile wässrige Dispersion von oberflächen-desaktivierten feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen in die Form eines latent-reaktiven Klebefilms, Klebebandes, Klebevlieses oder -gewebes gebracht, der beidseitig Haftung aufbauen kann. Zur Herstellung von trägerfreien Formen, wie Filmen oder Bändern, wird die erfindungsgemäße Dispersion auf ein nichthaftendes Trägerband oder Trennpapier appliziert und das Wasser bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zur Erweichungstemperatur des Polymers verflüchtigt. Der Klebstofffilm kann nach Abkühlen vom Träger gelöst werden und bis zur Verwendung trägerfrei gelagert werden. Alternativ kann der Klebstofffilm mit dem Trägerpapier zusammen gelagert werden.

[0042] Im Falle der Klebevliese oder -gewebe wird die reaktionsfähige Dispersion durch Sprühen, Spritzen, Rakeln, Giessen, Tauchen, Foulardieren, durch Walzauftrag oder im Druckverfahren appliziert, das Wasser bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis zur Erweichungstemperatur des Polymers verflüchtigt, und das Klebevlies oder -gewebe, versehen oder imprägniert mit der latent wärmereaktiven Klebeschicht, bis zur Verwendung gelagert.

[0043] Die trägerfreien Klebefilme, Klebebänder, Klebevliese oder -gewebe dienen als Klebeschicht zwischen Substraten. Es ist auch möglich, Klebefilme, -vliese oder -gewebe einseitig auf eine Substratfläche im plastischen Zustand aufzubringen oder zu sintern. Dieses Laminat kann bis zur endgültigen Verklebung mit einer zweiten Substratoberfläche bei Raumtemperatur gelagert werden.

[0044] In einer dritten Ausführungsform des Verfahrens wird die lagerstabile wässrige Dispersion von oberflächen-desaktivierten feinteiligen Polyisocyanaten und dispergierten oder wasserlöslichen Polymeren mit isocyanatreaktiven Gruppen in die Form eines latentreaktiven Pulvers gebracht. Diese Pulver können als latentreaktive Klebestoffe oder zu Beschichtungszwecken, wie Pulverlacke, verwendet werden.

[0045] Zur Herstellung von Pulvern aus den erfindungsgemäßen Dispersionen können diese in einem Sprühturm versprüht werden. Die Temperatur der von unten eingeleiteten Luft soll unter der Erweichungstemperatur des Polymers und der Reaktionstemperatur des oberflächenblockierten Polyisocyanats bleiben.

[0046] Alternativ können die erfindungsgemäßen Dispersionen auf die nicht haftende Oberfläche eines umlaufenden Bandes mit dehäsiven Oberflächen gesprührt oder mit einem Druckverfahren appliziert werden. Nach dem Verflüchtigen des Wassers werden die trockenen Partikel vom Band abgeschabt, gegebenenfalls gesiebt und klassiert, und bis zur Verwendung gelagert. Latent reaktive Pulver können auch aus trägerfreien Filmen oder Bändern durch Mahlprozesse, gegebenenfalls bei tiefen Temperaturen, hergestellt werden. Sie dienen als wärmereaktive vernetzbare Klebe- oder als Beschichtungspulver. Applikationsgeräte und -methoden sind Stand der Technik und dem Fachmann bekannt.

[0047] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten latentreaktiven vorgefertigten Schichten dienen vorzugsweise als thermisch belastbare Klebeverbindung für flexible oder feste Substrate wie z.B. Metallen, Kunststoffen, Glas, Holz, Holzverbundstoffe, Karton, Folien, synthetischen Flächengebilden, Textilien,..

[0048] Die erfindungsgemäß hergestellten reaktiven Beschichtungspulver lassen sich auch mit den Applikationsmethoden für Pulverlacke verarbeiten. Die Vernetzungstemperatur kann je nach Wahl des Polyisocyanats so niedrig sein, dass wärmeempfindliche Substrate, wie Kunststoffe, Textilien und Holz, ohne thermische Schädigung beschichtet werden können.

[0049] Das Verfahren erlaubt auch die Beschichtungspulver auf dem Substrat nur zu sintern oder zu einer geschlossenen Schicht zu schmelzen. Die vollständige Vernetzung erfolgt dann bei einer späteren Wärmebehandlung, gegebenenfalls nach einem zusätzlichen mechanischen oder thermischen Bearbeitungsschritt.

#### Beispiele

##### A) Applikations- und Prüfverfahren, Lagerungen:

###### [0050]

Lagerung A Dispersion bei Raumtemperatur applizieren, weitgehendes Entfernen des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur und/oder Eindsickern in die Unterlage, nach max. 3 Stunden Klebeflächen fügen, minimal 7 Tage bei Normalbedingungen lagern, dann 0.5 Std. auf 120 °C erhitzen (Objekttemperatur), wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

Lagerung B Wie Lagerung A, aber ohne Wärmebehandlung.

Lagerung C Auf Klebefläche auftragen, weitgehendes Entfernen des Wassers durch Verdunsten bei Raumtemperatur und/oder Eindsickern in die Unterlage. Die mit Klebstoffsicht versehene Fläche offen an der Luft für mindestens 30 Tage liegen lassen. Klebeflächen fügen und unter Klammerdruck während 0.5 Std. auf

# EP 0 922 720 A1

120 °C erhitzen, wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Abkühlen und 24 Std. bei Normalbedingungen lagern.

Lagerung D Flüssige Dispersion mit SDSI während 30 Tagen bei Raumtemperatur lagern, dann auf Klebefläche 5 applizieren. Weiter wie bei Lagerung A oder C

Abkürzung SDSI: Surface Deactivated Solid Isocyanate oder oberflächendesaktivierte festes Isocyanat

10 [0051] Prüfung der Temperaturbeständigkeit oder Wärmestandfestigkeit der Verklebungen: Prüflinge mit 100x20x5 mm<sup>3</sup> aus Buchenholz resp. 25x100xd mm<sup>3</sup> aus synthetischem Material wurden einfach überlappend press-verklebt, Ueberlappung 10 mm, Klebefläche 20x10 mm<sup>2</sup>. Um bei der Heissverklebung die Nebenreaktionen von Wasser mit Isocyanaten möglichst auszuschalten, wurden die Holzprüflinge in einem Umluftofen unter Vakuum (Restdruck 0.1 bar) während 0.5 Stunden auf 120°C erhitzt.

15 [0052] Für die Bestimmung der Temperaturfestigkeit nach Lagerungen A bis C wurden die Prüflinge senkrecht in den Umluftöfen gehängt und mit 300 g belastet. Die Temperatur wurde alle 15 Minuten um 10 °C erhöht. Haftverlust der Klebeflächen führte zum Fallen der Gewichte. Obere PrüfTemperatur begrenzt auf 150 °C.

[0053] Bestimmung der Wasserbeständigkeit: Prüflinge im Wasser bei Normaltemperatur während 4 Tagen lagern. Qualitative Beurteilung der Festigkeit im nassen Zustand.

20

|    |              |  |               |
|----|--------------|--|---------------|
| 25 | Es bedeuten: | Hohe und praktische unveränderte Festigkeit der Verklebung<br>Merklicher Abfall der Festigkeit<br>Verlust der Festigkeit oder Auseinanderfallen der Verklebung | +             |
|    |              |  | +/-<br>-<br>- |

[0054] Abweichende oder andere Prüfbedingungen oder Prüfungen sind jeweils angegeben.

30

B) Herstellung der wässrigen Suspension von festem oberflächendesaktiviertem Polyisocyanat: Allgemeine Vorschrift

[0055] Unter dein Dissolver wurde die folgende Suspensionen von oberflächendesaktivierten Polyisocyanaten hergestellt:

35

|    | Gewichtsteile  |
|----|--|
| 40 | (1) Wasser 106   |
|    | (2) Kelzan S, 3 %ige Lösung in Wasser (Monsanto) 33  |
|    | (3) Polyoxyethylensorbitantrioleat 1   |
|    | (4) Polyamin 2-6   |
| 45 | (5) Polyisocyanat-Pulver, Partikelgrösse < 45 µm 80  |
|    | 222 - 226  |
| 50 | (4) Polyamine: Euretek 505 (Witco) Polyamidoamin Jeffamin T-403 (Huntsman) aminoterminiertes Polyoxypropylen |

55

| Spezifische Beispiele   | Gramm pro Equival-ent | Gramm Einwaage  | % Isocyanatgruppen desaktiviert |
|---|-----------------------|---|---------------------------------|
| Beispiel 1  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Polyamidoamin Euretek 505,<br>(5) IPDI-Isocyanurat (IPDI-T) Polyisocyanat<br>IPDI-T 1890/100 Hüls  | 144<br>243            | 2.3<br>80   | 5.0                             |
| Beispiel 2  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Jeffamin T-403 (Huntsman)<br>(5) 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI)   | 143<br>125            | 6<br>80   | 6.6                             |
| Das oberflächendesaktivierte MDI wurde durch halbstündiges Mahlen dieser Suspension in einer gekühlten offenen Perlühle (Glasperlen 1 mm, 2500 Umdrehungen pro Minute) auf Teilchengrößen unter 5 µm zerkleinert. |                       |   |                                 |
| Beispiel 3  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Polyamidoamin Euretek 505<br>(5) 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-di-isocyanat (TODI)   | 144<br>132            | 3.7<br>80   | 5.0                             |
| Beispiel 4  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Polyamidoamin Euretek 505, oder Jeffa-min 403<br>(5) Dimeres 1-Methyl-2,4-phenylen-diiso-cyanat (TDI-U)  | 144<br>174            | 3.3<br>80   | 5.0                             |
| Beispiel 5  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Polyamidoamin Euretek 505,<br>(5) Urethan von 2 Mol 1-Methyl-2,4-phenylen und 1 Mol 1,2-Ethylen glykol (TDIxEG)  | 144<br>205            | 3.3<br>80   | 5.8                             |
| Beispiel 6  |                       |   |                                 |
| (1)(2)(3), Komponenten wie oben<br>(4) Polyamidoamin Euretek 505,<br>(5) Urethan von 2 Mol 1-Methyl-2,4-phenylen und 1 Mol 1,4 Butandiol (TDIxBDO)  | 144<br>219            | 3.3<br>80   | 6.3                             |
| Vergleichsbeispiel 7  |                       |   |                                 |
| (5) Desmodur DA   | 215                   | Trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, hydrophilisiert, ca. 19.5 % NCO |                                 |

EP 0 922 720 A1

C) Applikation und Prüfung der reaktiven Klebstoffdispersionen

[0056] Verwendete Klebstoffdispersionen:

5

|   |   |
|---|---|
| Jagotex KEM 2010<br>Ernst Jäger GmbH D-Düsseldorf | Vinylacetat-(Meth)acrylatdispersion, mit Hydroxylgruppen im Polymer und im Schutzkolloid, 55 % Feststoffe, Kontaktkleber mit Aktivierungstemperatur 60 - 80 °C. Mit Ammoniak neutralisiert. |
| Jagotex KEM 4008<br>Ernst Jäger GmbH D-Düsseldorf | Acrylat-copolymer, 48 % Feststoff, haftklebrig, Tg - 45 °C; mit Hydroxylgruppen im Polymer und im Schutzkolloid.  |
| Dispercoll U 54<br>Bayer AG, D-Leverkusen         | PUR-Dispersion, aliphatisches Isocyanat, 50% Feststoff, mit primären und sekundären Aminogruppen.   |

10

15

20

[0057] Herstellung der Klebstoffdispersionen. Allgemeine Vorschrift:

[0058] Es wurde mit dem Dissolver ein reaktiver Dispersionsklebstoff mit den angegebenen Polyisocyanaten wie folgt hergestellt:

25

30

|   | Gewichtsteile | Gewichtsteile   |
|---|---------------|-----------------|
| (1) Klebstoffdispersion, ca. 50 % Feststoff   | 100           | pro 100 Polymer |
| (2) Suspension von desaktivierten Polyisocyanat, ca. 35%-ig   | 16            | ca. 11.2        |
| (3) Metatin Katalysator 715; Basis Dibutyl-zinnalkylmercaptid (Acima AG, CH-Buchs),<br>10 %-ig in Diethylenglykol-dimethylether | 1             | ca. 0.2         |
|   | 117           |                 |

35

[0059] Die Klebstoffmischungen wurden mit einer Spiralrakel auf die Klebeflächen von Buchenholzprüflingen aufgebracht, dann gemäss den Lagerungen A - C behandelt, dann geprüft wie angegeben. Das Auftragsgewicht betrug nach der Trocknung etwa 100 g/m<sup>2</sup>.

40

45

50

55

## Beispiel 8 bis 12

Vernetzungsversuche mit Klebstoffen basierend auf KEM 2010 (neutralisiert) und verschiedenen Suspensionen von Polyisocyanaten

5

[0060]

|    |  | Vergleichs-Bei-spiel 8 | Vergleichsbei-spiel 9   | Beispiel 10                  | Beispiel 11               | Beispiel 12                |
|----|--|------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 10 | Dispersions-Klebstoff mit SDSI-Suspension (Bem. 1)                                     | Ohne SDSI              | Desmodur DA (Bem. 2)    | IPDI-T Susp. nach Beispiel 1 | MDI Susp. nach Beispiel 2 | TODI Susp. nach Beispiel 3 |
| 15 | Lagerung A:<br>30 Min./120°C<br>Wärmestandfestigkeit °C                                | 85                     | >150                    | >150                         | >150                      | >150                       |
| 20 | Wasserlagerung   | -                      | -                       | -                            | +                         | +                          |
| 25 | Lagerung B:<br>nur Normalbedingungen<br>Wärmestandfestigkeit °C                        | 55                     | >130                    | 55                           | 55                        | 55                         |
| 30 | Wasserlagerung   | -                      | -                       | *                            | *                         | *                          |
| 35 | Lagerung C: 1 Monat offen, fügen, dann 30 Min./120 °C, Wärmestandfestigkeit °C         | 55                     | keine Kontaktverklebung | >150                         | >150                      | >150                       |
| 40 | Wasserlagerung   | -                      | -                       | +/-                          | +                         | +                          |
| 45 | Lagerung D: 1 Monat flüssig bei Normalbed. dann Lagerung A.<br>Wärmestandfestigkeit °C | *                      | 85                      | *                            | >150                      | *                          |
| 50 | Wasserlagerung   | *                      | -                       | *                            | +                         | *                          |

\* nicht geprüft

Bem. 1: SDSI ca. 11.2 T. pro 100T.festes Polymer

Bem. 2: 13 T. Desmodur DA pro 100 T. festes Polymer

**EP 0 922 720 A1**

**Beispiele 13 bis 16**

Vernetzungsversuche mit Klebstoffen basierend auf KEM 2010 (neutralisiert) und verschiedenen Suspensionen von Polyisocyanaten

5

[0061]

10

|  | Beispiel 13                 | Beispiel 14                  | Beispiel 15                                      | Beispiel 16                  |
|--|-----------------------------|------------------------------|--|------------------------------|
| Dispersions-Klebstoff mit SDSI-Suspension (Bem. 1)                             | TDI-U Susp. nach Beispiel 4 | TDIxEG Susp. nach Beispiel 5 | TDIxEG Susp. nach Beispiel 5 Einseitiger Auftrag | TDIxBO Susp. nach Beispiel 6 |
| Lagerung A:<br>30 Min./120°C Wärmestandfestigkeit °C                           | >150                        | >150                         | >150   | >150                         |
| Wasserlagerung   | +                           | +                            | +  | +                            |
| Lagerung B:<br>nur Normalbedingungen Wärmestandfestigkeit °C                   | 55                          | 50                           | *  | *                            |
| Wasserlagerung   | *                           | *                            | *  | *                            |
| Lagerung C: 1 Monat offen, fügen, dann 30 Min./120 °C, Wärmestandfestigkeit °C | >150                        | >150                         | >150   | >150                         |
| Wasserlagerung   | +                           | +                            | +  | +                            |
| Lagerung D: 1 Monat flüssig bei Normalbed. dann Lagerung A.                    |                             |                              |  |                              |
| Wärmestandfestigkeit °C  | >150                        | *                            | *  | *                            |
| Wasserlagerung   | +                           | *                            | *  | *                            |

\* nicht geprüft

Bem. 1: SDSI ca. 11.2 T. pro 100 T. festes Polymer

45

50

55

EP 0 922 720 A1

Beispiele 17 bis 21:

Vernetzungsversuche mit Klebstoffen basierend auf Polyurethandispersion Dispercoll U 54 und verschiedenen Suspensionsen von Polyisocyanaten

[0062]

|  | Vergleichs-Beispiel 17 | Vergleichs-Beispiel 18  | Beispiel 19                  | Beispiel 20                 | Beispiel 21                  |
|--|------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Dispersions-Klebstoff mit SDSI-Suspension (Bem. 1)                             | Ohne SDSI              | Desmodur DA (Bem. 2)    | IPDI-T Susp. nach Beispiel 1 | TDI-U Susp. nach Beispiel 4 | TDIxEG Susp. nach Beispiel 5 |
| Lagerung A:<br>30 Min./120°C   |                        |                         |                              |                             |                              |
| Wärmestandfestigkeit °C  | 120                    | >150                    | >150                         | >150                        | >150                         |
| Wasserlagerung   | +/-                    | +                       | +                            | +                           | +                            |
| Lagerung B:<br>nur Normalbedingungen   |                        |                         |                              |                             |                              |
| Wärmestandfestigkeit °C  | 100                    | >150                    | *                            | *                           | *                            |
| Wasserlagerung   | +/-                    | +                       | *                            | *                           | *                            |
| Lagerung C: 1 Monat offen, fügen, dann 30 Min./120 °C, Wärmestandfestigkeit °C | 120                    | keine Kontaktverklebung | >150                         | >150                        | >150                         |
| Wasserlagerung   | +/-                    |                         | +                            | +                           | +                            |

\* nicht geprüft

Bem. 1: SDSI ca. 11.2 T. pro 100 T. festes Polymer

Bem. 2: 13 T. Desmodur DA pro 100 T. festes Polymer

Beispiele 22 bis 24:

Herstellen eines thermoreaktiven Klebevlieses

[0063] Die Klebstoffdispersionen wurden mit Spiralrakel auf Spinnvliese aus Polyethylenterephthalat (Lutradur 7225, Flächengewicht 25 g/m<sup>2</sup>, Freudenberg KG, D-Weinheim) aufgetragen. Die Vliese wurden im frischen Zustand von der Unterlage getrennt und senkrecht hängend bei Normalbedingungen getrocknet.

[0064] Nach 10 tägiger Lagerdauer wurden die trockenen Vliese zwischen zwei Buchenhölzern von 5 mm Dicke unter einem mechanischen Druck von 2 kp/cm<sup>2</sup> während 30 Minuten auf 120 °C erhitzt (Pressverklebung). Der Verbund wurde anschliessend während 24 Stunden drucklos bei Normalbedingungen gelagert. Folgende Eigenschaften wurden an den Prüflingen bestimmt:

|  |                                     | Beispiel 22    | Beispiel 23    | Beispiel 24    |
|--|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5  | Klebstoff nach Beispiel mit Polymer | 13<br>KEM 2010 | 13<br>KEM 2010 | 16<br>KEM 2010 |
| 10   | SDSI Kurzbezeichnung                | TDI-U          | TDI-U          | TDIx BDO       |
| Auftragsgewicht, trocken; g/m <sup>2</sup> | 88                                  | 25             | 34             |                |
| Wärmestandfestigkeit der Klebefugen °C     | > 150                               | > 150          | > 150          |                |

## Beispiel 25

[0065] Beispiel 22 wurde analog wiederholt, wobei auf Spinnvliese verzichtet wurde. Es entstand eine komplett trägerfreie, feste Klebeschicht, die bei Prüfung auf Wärmestandfestigkeit die zu Beispiel 22 analogen Werte zeigte.

## Beispiel 26

Verkleben von glasfaserverstärkten Polyesterprüflingen

[0066] Auf Prüflinge mit den Dimensionen 100x25x3 mm<sup>3</sup> wurde die reaktive Klebstoffdispersion nach Beispiel 14 appliziert, Trockengewicht ca. 100 g/m<sup>2</sup>. Nach Verflüchtigung des Wassers wurden die Prüflinge 3 Tage bei Normalbedingungen gelagert. Die beschichteten Flächen wurden auf 80 °C (das heisst knapp über dem Erweichungspunkt des Polymers) erwärmt und eine einfach überlappende Pressverklebung, Klebefläche 200 mm<sup>2</sup>, erzeugt. Sofort wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht und 30 Minuten gehalten.. Bei dieser Temperatur erfolgt die Vernetzung. Anschliessend lagern während 24 Stunden bei Normalbedingungen. Es wurden bestimmt:

|  |          |
|--|----------|
| Zugscherfestigkeit (100 mm pro Minute Zuggeschwindigkeit): | 2.21 MPa |
| Wärmestandfestigkeit:                                      | >150°C   |

## Beispiel 27

[0067] Eine Klebstoffzusammensetzung wurde analog Beispiel 13 hergestellt und die wässrige Dispersion bei Raumtemperatur aufgetragen. Das Entfernen des Wassers erfolgte durch Verdunsten bei Raumtemperatur und/oder Eindringen in die Unterlage. Die feste Schicht wurde über einen Zeitraum von 5 Monaten bei +2°C offen liegen gelassen. Die Klebeflächen wurden danach zusammengefügt und unter Klammerdruck während 0.5 Std. auf 120°C erhitzt, wobei die Vernetzungsreaktion ausgelöst wurde. Abschliessend erfolgte eine 24 stündige Lagerung bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur. Die Resultate hinsichtlich Wärmestandfestigkeit und Wasserlagerung entsprachen denen in Beispiel 13.

## Beispiel 28

[0068] Herstellung, Applikation und Lagerung erfolgte analog Beispiel 26. Danach wurde das aus Unterlage und fester Klebstoffsicht bestehende Gesamtsystem dreimal auf 80°C über den Erweichungspunkt des Polymeren erwärmt und wieder abgekühlt. Anschliessend erfolgte das Aushärten durch halbstündiges Erwärmen auf 120°C. Die Resultate hinsichtlich Wärmestandfestigkeit und Wasserlagerung entsprachen denen in Beispiel 13.

## Beispiel 29

[0069] Eine wässrige Dispersion, die der Zusammensetzung aus Beispiel 13 entsprach, wurde mittels Sprühtrocknung in ein festes weitgehend wasserfreies Pulver überführt. Die Applikation, Lagerung und Vernetzung erfolgte analog Lagerung C. Die Resultate hinsichtlich Wärmestandfestigkeit und Wasserlagerung entsprachen denen in Beispiel 13.

**Patentansprüche**

1. Verwendung einer im wesentlichen wässrigen Dispersion, die wenigstens ein oberflächendesaktiviertes Polyisocyanat und wenigstens ein mit Isocyanat reaktives Polymer enthält, zur Herstellung von lagerstabilen, latent-reaktiven Schichten oder Pulvern.
2. Verwendung der Dispersion gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die desaktivierte Polyisocyanate Reaktionstemperaturen im Bereich von 30°C bis 180°C aufweisen, bevorzugt Reaktionstemperaturen zwischen 40 und 150°C.
3. Verwendung der Dispersion gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die desaktivierte Polyisocyanate Schmelzpunkte im Bereich von 40°C bis 150°C aufweisen.
4. Verwendung der Dispersion gemäß einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das mit Isocyanat reaktive Polymer ein mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Monoaminen oder Aminoalkoholen modifiziertes Copolymerisat aus Glycidylmethacrylat oder Allylglycidylether mit olefinisch ungesättigten Monomeren ist.
5. Verwendung der Dispersion gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Verhältnis zwischen den Isocyanatgruppen des oberflächendesaktivierten Polyisocyanats und den Hydroxyl- und Aminogruppen des Polymeren im weitgehend wasserfreien, festen Zustand im Bereich von 0.1 und 1.5 liegt.
6. Verwendung der Dispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das oberflächendesaktivierte Polyisocyanat mit dem Polymer nach Ablauf einer vorbestimmbaren Lagerzeit bei Temperaturen über der Reaktionstemperatur der Polyisocyanate vernetzt und aushärtet.
7. Verwendung der Dispersion gemäß einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich noch inerte und funktionelle Zusätze wie hydroxy- oder aminofunktionelle pulverförmige oder flüssige niedrig- bis hochmolekulare Verbindungen, Stabilisatoren, Netzmittel, Korrosionsschutzmittel, Flammenschutzmittel, Verdikungsmittel, Füllstoffe, Pigmente darin enthalten sind.
8. Verwendung der Dispersion gemäß einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das mit Isocyanaten reaktive Polymer eine anionische oder kationische wässrige Dispersion aus Polyurethan ist, welches Carboxyl-, Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Aminogruppen trägt.
9. Verwendung der Dispersion nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die damit produzierte Schicht oder das damit produzierte Pulver bei +2°C mindestens sechs Monate lagerstabil und reaktionsfähig ist.
10. Verwendung der Dispersion gemäß einem der vorangehenden Ansprüche als Klebstoff.
11. Verfahren zum Herstellen von lagerstabilen, latent-reaktiven Schichten, bei dem wenigstens ein im wesentlichen in Wasser suspendiertes desaktiviertes Polyisocyanat mit einer im wesentlichen wässrigen Dispersion oder Lösung aus wenigstens einem gegenüber Isocyanaten reaktiven Polymer gemischt wird und diese Dispersion auf ein Substrat in vorbestimmbarer Schichtstärke aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur des Isocyanates entfernt wird, so dass die dadurch erhaltenen im wesentlichen trockenen und festen Schichten bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur von Polyisocyanat und Polymeren lagerstabil und latentreakтив sind.
12. Verfahren zum Herstellen von lagerstabilen latent-reaktiven Pulvern, bei dem wenigstens ein im wesentlichen in Wasser dispergiertes desaktiviertes Polyisocyanat mit einer im wesentlichen wässrigen Dispersion oder Lösung aus wenigstens einem gegenüber Isocyanaten reaktiven Polymer gemischt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser anschließend unterhalb der Reaktionstemperatur des Isocyanates entfernt wird und die dadurch erhaltenen im wesentlichen trockenen und festen Massen zu Pulvern bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperaturen des Polyisocyanates weiterverarbeitet und insbesondere auf Substrate aufgebracht werden, so dass die so erhaltenen Pulver bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur von Polyisocyanat und Polymeren lagerstabil und latent-reaktiv bleiben.

**EP 0 922 720 A1**

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer vorbestimmbaren Zeitspanne das Polyisocyanat mit dem Polymeren bei Temperaturen oberhalb der Reaktionstemperatur des Polyisocyanates vernetzt und aushärtet.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser bei Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymeren entfernt wird.
- 10 15. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass das die Schicht oder Pulver tragende Substrat in weiteren Verfahrensschritten bearbeitet, insbesondere in eine vorbestimmte Form gebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass die im wesentlichen feste Schicht auf einem ersten Substrat getrocknet wird, danach von diesem Substrat getrennt wird und nach einer vorbestimmbaren Zeitspanne auf ein anderes Substrat aufgebracht und vernetzt wird.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Bearbeitung mehrmaliges Erwärmen auf Temperaturen oberhalb des Erweichungstemperatur des Polymeren und unterhalb der Reaktionstemperatur des Polyisocyanates umfasst.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver durch Sprühtrocknen erhalten wird.
19. Schicht enthaltend desaktiviertes Polyisocyanat und wenigstens ein mit Polyisocyanat reaktives Polymer dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht als wässrige Suspension erzeugt ist und im trockenen und festen Zustand lagerstabil und latent-reakтив ist.
- 25 20. Verwendung einer Mischung enthaltend 2 Mol + -Methyl-2,4-phenylen-diisocyanat und 1 Mol 1,4 Butandiol oder 1,2 Ethandiol zur Herstellung lagerstabiler Schichten oder Pulvern mit einer Vernetzungstemperatur unter 90°C.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0969

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                            |   |
|---|---|----------------------------|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile         | Betitl.<br>Anspruch        | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6)        |
| A   | EP 0 417 540 A (BAYER AG)<br>* Seite 3, Zeile 13 – Zeile 16; Ansprüche 1,4,6,7 *            | 1-3,5-8,<br>10             | C08G18/70<br>C08G18/80<br>C08G18/62<br>C09J175/04 |
| A   | EP 0 131 903 A (BASF AG)<br>* Seite 6, Zeile 35 – Seite 7, Zeile 15;<br>Ansprüche 1,3,7,8 * | 1-8,10                     |   |
| RECHERCHIERTE<br>SACHGEBiete (Int.Cl.6)   |   |                            |   |
| C08G<br>C09J  |   |                            |   |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>  |   |                            |   |
| Recherchenort<br><br>BERLIN   | Abschlußdatum der Recherche<br><br>11.Mai 1998  | Prüfer<br><br>Angiolini, D |   |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur  |   |                            |   |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |                            |   |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 81 0969

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-05-1998

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie   | Datum der<br>Veröffentlichung                            |
|--|-------------------------------|---|--|
| EP 417540 A  | 20-03-91                      | DE 3930138 A<br>CA 2024287 A<br>JP 3106981 A<br>US 5143987 A                  | 21-03-91<br>10-03-91<br>07-05-91<br>01-09-92             |
| EP 131903 A  | 23-01-85                      | DE 3325734 A<br>DE 3474302 A<br>JP 1874407 C<br>JP 60064973 A<br>US 4810799 A | 24-01-85<br>03-11-88<br>26-09-94<br>13-04-85<br>07-03-89 |